



**CIRCULO DE INNOVACION EN MATERIALES, TECNOLOGÍA  
AEROSPAECIAL Y NANOTECNOLOGÍA  
PARQUE CIENTÍFICO DE LA UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID  
LEGANÉS TECNOLÓGICO**

# **ALTERNATIVAS A LOS FTALATOS EN ADHESIVOS Y TINTAS**

**INFORME DE VIGILANCIA TECNOLÓGICA**

**Elaborado por:** Encarnación Cano Serrano  
Lidia Cerezo García  
Marina Urbina Fraile

**Fecha de emisión:** junio de 2008



**Universidad  
Carlos III de Madrid**



Este informe de Vigilancia Tecnológica ha sido cofinanciado con Fondos FEDER y se ha realizado dentro del marco del Contrato Programa suscrito entre la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid y la Universidad Carlos III de Madrid, con la colaboración del Parque Científico de Leganés que gestiona el Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología.

Los autores agradecen los consejos, comentarios y colaboración ofrecida durante la elaboración de este informe a:

- **Dr. Juan Carlos Villar.** Responsable Laboratorios de Pasta y Papel. Centro de Investigación Forestal CIFOR. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria.

Y agradecen en especial a la **Dra. Verónica San Miguel Arnanz.** Investigadora contratada del Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, por su revisión desinteresada del manuscrito original y sus valiosos comentarios y correcciones.

## INDICE

<b><u>I. OBJETIVO, RESUMEN Y CONCLUSIONES</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>II. PLASTIFICANTES</u></b>	<b><u>3</u></b>
II.1. ATRIBUTOS DE LOS PLASTIFICANTES	3
II.2. PLASTIFICANTES INDUSTRIALES ACTUALES	4
II.3. FTALATOS EN EL MEDIOAMBIENTE Y EN EL CUERPO HUMANO	9
<b><u>III. ALTERNATIVAS AL USO DE FTALATOS</u></b>	<b><u>11</u></b>
III.1. SOLUCIONES TÉCNICAS ACTUALES EN LA INDUSTRIA DE LOS PLASTIFICANTES	11
III.2. PLASTIFICANTES BIODEGRADABLES	13
<b><u>IV. ASPECTOS DE MERCADO</u></b>	<b><u>18</u></b>
<b><u>V. CRITERIOS DE BÚSQUEDA</u></b>	<b><u>19</u></b>
<b><u>VI. ANÁLISIS</u></b>	<b><u>20</u></b>
VI.1 ANÁLISIS DE PUBLICACIONES POR AÑO	20
VI.2 ANÁLISIS DE PUBLICACIONES POR PAÍSES	24
VI.3 ANÁLISIS DE PATENTES POR AÑO	25
VI.4 ANÁLISIS DE PATENTES POR PAÍSES	26
<b><u>VII. PROYECTOS I+D</u></b>	<b><u>27</u></b>
<b><u>VIII. BIBLIOGRAFÍA</u></b>	<b><u>34</u></b>

## I. OBJETIVO, RESUMEN Y CONCLUSIONES

El objetivo de este informe de Vigilancia Tecnológica es:

- **Elaborar un estudio sobre el estado de la técnica de las alternativas tecnológicas existentes al uso de ftalatos en adhesivos y tintas, que contemple la actividad científica e inventiva relacionada con dicho tema.**

Los plastificantes mejoran la flexibilidad y el procesado de los polímeros. Los más empleados en todo el mundo son los ésteres de ácido ftálico como el DEHP (ftalato de bis(2-etilhexilo)), el DIDP (ftalato de diisodecilo), el DITDP (ftalato de diisotridecilo) y el DINP (ftalato de diisononilo)), existiendo más de 30 tipos diferentes de ftalatos en el mercado.

La mayoría de los ftalatos poseen excelentes **propiedades plastificantes y adhesivas**, por lo que son empleados en la industria química para la producción de gran variedad de productos, como **adhesivos**, pinturas, **tintas**, barnices, etc.

Los ésteres de ftalato, nonilfenol (NP), bisfenol A (BPA) y diglicil éter de bisfenol A (DGEBA), se emplean normalmente en la fabricación de plásticos, resinas epoxi y lacas para recubrimientos del interior de los envases para alimentos. Al estar en contacto con estos productos, los alimentos pueden contener alguno de ellos debido a diferentes causas: la contaminación ambiental y transferencia a través de la cadena alimenticia, una preparación de alimentos en envases y contenedores elaborados con plásticos, una migración desde el material de envasado.

En un principio se pensó que los ésteres de ftalato eran benignos para el ser humano y se utilizaron para la fabricación de juguetes para niños y plásticos de uso médico y quirúrgico. Las investigaciones actuales han revelado posibles efectos de trastorno endocrino asociados a la utilización de ftalatos.

A este respecto, en las últimas dos décadas los ftalatos han sido puestos a examen por parte de consumidores y grupos ecologistas, por su posible acción cancerígena y sus posibles efectos de modulación endocrina. En concreto, los plásticos médicos basados en PVC han recibido la mayor atención en este sentido debido a que los usos médicos constituyen el 10% del mercado de los ftalatos.

En 1998 el Comité Científico de la UE sobre Toxicidad, Ecotoxicidad y Medio ambiente estimó en la dosis perjudicial para los humanos en 69 mg/kg por día, donde la media de exposición diaria era 2.3-2.8 µg/kg en Europa y 4 µg/kg en Estados Unidos.

La industria de los plastificantes está desarrollando nuevas técnicas para minimizar los efectos adversos de estos productos químicos. Estas técnicas logran:

- Reducir el filtrado y la migración mediante: a) modificación superficial, b) uso de plastificantes poliméricos, c) empleo de plastificantes alternativos y d) uso de polímeros alternativos.
- Introducir nuevos plastificantes estables a alta temperatura
- Minimizar el impacto de los plastificantes en la salud y el medio ambiente mediante la reducción a su exposición y la disminución de su toxicidad.
- Desarrollar plastificantes para polímeros biodegradables.

En relación a este último punto, se han identificado trabajos de investigación sobre láminas de una proteína aislada de la soja con etilenglicol como plastificante, los citratos como plastificante de cloruro de polivinilo y biopolímeros: polioles y plastificantes de base amina y sobre el empleo de una proteína derivada de la leche como componente funcional de adhesivos.

Los datos de mercado recabados muestran una tendencia decreciente en la producción de ftalato de dibutilo (DBP), que oscila entre 49.000 t/a en 1994 hasta 37.000 t/a en 1997 y 26.000 t/a en 1998.

El análisis de la actividad científica e inventiva arroja algunas conclusiones: la más destacable es el hecho de que existe un interés creciente en el estudio de tecnologías alternativas al uso de ftalatos, para disminuir de esta forma la cantidad de los mismos en los materiales empleados en contacto con alimentos, y recurrir a plastificantes y polímeros biodegradables.

En conclusión, el uso de adhesivos y tintas en materiales para embalaje de alimentos justifica una estrecha vigilancia, para determinar si las sustancias químicas que migran al alimento desde este tipo de envase contribuyen a la exposición inadvertida de los consumidores a agentes químicos que provocan trastornos endocrinos.

## II. PLASTIFICANTES

Los plastificantes son moléculas o cadenas de bajo peso molecular que mejoran las características de los polímeros.<sup>1</sup> Estos materiales son de particular importancia para el cloruro de polivinilo (PVC), puesto que éste presenta facilidad para ser mezclado con variedad de aditivos dando lugar a un gran número de compuestos con una amplia gama de propiedades físicas y químicas.<sup>2</sup>

A continuación se muestra una tabla resumen sobre las características principales de los plastificantes:

Tabla 1. Resumen de las características principales de los plastificantes<sup>3</sup>

Plastificantes	
<b>Función</b>	Hacen más flexible al compuesto, fácil de procesar; usado principalmente con PVC, también con celulosa
<b>Propiedades afectadas</b>	Flexibilidad, viscosidad
<b>Materiales/Características</b>	Monómeros: ésteres de ftalato, adipatos, melitatos Ésteres polimerizables: éster di-ftalato
<b>Inconvenientes</b>	Migración
<b>Nuevos desarrollos</b>	Mayor rendimiento a baja adición, mezcla fácil, sustituto de tipos potencialmente peligrosos; reducción de filtrado/migración

### II.1. Atributos de los plastificantes

El papel fundamental de los plastificantes es mejorar la flexibilidad y el procesado de los polímeros mediante la disminución de la temperatura de transición de segundo orden.<sup>4</sup> Actualmente, los plastificantes son resinas o líquidos de bajo peso molecular, los cuales forman enlaces secundarios con las cadenas de polímeros y se expanden en ellas. Por tanto, los plastificantes reducen el enlace secundario polímero-polímero de la cadena y proporcionan más movilidad a las macromoléculas, dando lugar a una masa más fácilmente deformable y más blanda.<sup>5</sup>

Los plastificantes pueden ser internos o externos. Las moléculas de los plastificantes externos no se anclan a las cadenas del polímero mediante enlaces primarios, por lo que se pueden perder por evaporación, migración o extracción.<sup>5</sup>

Estos aditivos de bajo peso molecular poseen frecuentemente una elevada movilidad en materiales plásticos y en contraste con las macromoléculas son capaces de migrar desde el material de embalaje al producto empaquetado.<sup>6</sup>

## II.2. Plastificantes industriales actuales

Los plastificantes más empleados en todo el mundo son los ésteres de ácido ftálico (e.g. DEHP (ftalato de bis(2-etilhexilo)), DIDP (ftalato de diisodecilo), DITDP (ftalato de diisotridecilo) y DINP (ftalato de diisononilo)). Existen más de 30 tipos diferentes de ftalatos en el mercado, entre ellos DEHP es el más empleado,<sup>5</sup> representa el 51% de los ftalatos producidos en todo el mundo (los ftalatos representan el 92% de los plastificantes empleados en el mundo).<sup>3</sup>

En general, los ftalatos combinan la mayoría de las propiedades deseables de un plastificante, tales como:<sup>7</sup>

- Interacción mínima con las resinas a temperatura ambiente,
- Buenas propiedades de fusión,
- Aislamiento satisfactorio para cables,
- Producción de componentes altamente elásticos con una resistencia en frío razonable,
- Relativamente no volátil en condiciones ambientales, y
- Bajo coste.

Otros plastificantes disponibles comercialmente en el mercado son los fosfatos, ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y ésteres de ácidos monocarboxílicos.

En la tabla 2 se muestran las propiedades y aplicaciones de algunos plastificantes comerciales y en la Figura 2 se encuentran representadas las estructuras de varios de ellos.

Tabla 2. Propiedades y aplicaciones de algunos plastificantes comerciales.<sup>5</sup>

Plastificante	Características Principales	Ejemplos Comunes	Aplicaciones
Ftalatos	Excelente compatibilidad, alta capacidad gelificante, baja volatilidad, resistentes al agua, económicos. *tereftalatos presentan alta resistencia a la migración.	Ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP), Ftalato de diisodecilo (DIDP), Ftalato de diisononilo (DINP), Ftalato de diisotridecilo (DITDP), Ftalato de dibutilo (DBP)	Plásticos médicos (bolsas intravenosas y tubos de diálisis), suelos de cocina, alfombras, alambres y cables, juguetes, mangueras, cortinas de baño, envasado de alimentos, partes de coches
Fosfatos	Resistentes al calor y fuego, temperatura de fusión más baja que DEHP, pero aceleran la degradación térmica del PVC, no adecuados para temperaturas bajas y aplicaciones para contacto con alimentos.	Trifenilfosfato, Fosfato de tris(2-etilhexilo), Fosfato de tricresilo, Kronitex®	Plastificantes resistentes al fuego en productos calandrados, extrusiones, productos derivados del plastisol con nylon, sulfonamidas y otros compuestos muy polares, PVC, poliacrilatos, derivados de la celulosa, caucho sintético
Adipatos	Baja viscosidad, temperatura de gelificación y fusión superior al DEHP, causan menos fragilidad que los ftalatos, relativamente volátiles y extraíbles, pero presentan superior flexibilidad a baja temperatura.	Adipato de dibutilo Adipato de bis(2-etilhexilo) o DEHA, Adipato de diisodecilo	Combinados con los ftalatos mejoran la flexibilidad a baja temperatura para partes de coches e interior de aviones
Azelatos	Mejoran la flexibilidad a baja temperatura, menos sensible al agua que los adipatos.	Azelato de bis(2-etilhexilo)	Con resinas de celulosa y elastómeros, presentan aplicaciones para contacto con alimentos con PET y poliéster
Sebacatos	Excelente rendimiento a baja temperatura.	Sebacato de dibutilo, Sebacato de dioctilo	El Dibutil sebacato usado principalmente con poliisopreno presenta aplicaciones para contacto con alimentos, plásticos médicos y farmacéuticos
Ésteres de ácidos grasos epoxidados	Transmiten resistencia al frío, muy baja volatilidad, dispersión de pigmentos en plastificado de PVC, con Ca-Zn presente efecto termoeestabilizador, con otros plastificantes ofrecen resistencia a la migración.	Epoxiestearato de butilo, Epoxiestearato de ciclohexilo	Aplicaciones a baja temperatura de PVC y sus copolímeros



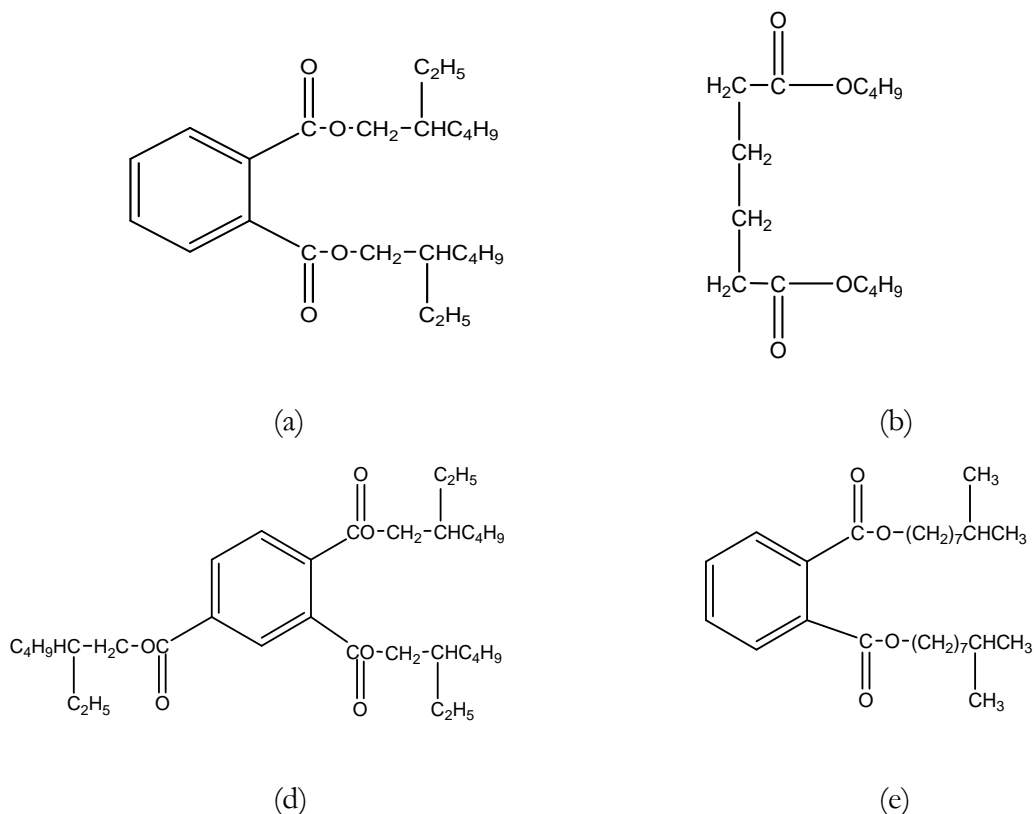
Tabla 2 (continuación). Propiedades y aplicaciones de algunos plastificantes comerciales.<sup>5</sup>

Plastificante	Características Principales	Ejemplos Comunes	Aplicaciones
Benzoatos	Baja sensibilidad a la humedad, excelente resistencia a extracción orgánica, resistente al UV, buen gelificante, respetuoso con el medioambiente, la salud y la seguridad, alta viscosidad (aplicaciones limitadas).	Benzoplast® Benzoflex®	Suelos de vinilo, adhesivos PVA, sellantes PU, recubrimientos, formación de plastisol, tintas, adhesivos termoplásticos
Poliésteres/plastificantes poliméricos (Peso molecular entre 850-3500)	Muy baja volatilidad, muy resistentes a la extracción y migración, prolongan el tiempo de vida de los artículos flexibles, mejoran la resistencia al clima, altamente viscosos y usualmente mezclados con plastificantes de más baja viscosidad.	Poli(1,3-butilenglicoladipato), polietilenglicol PEG, Admex®, Paraplex®	Compatible con PVC, acetato-butirato de celulosa y nitrato de celulosa, usado en dispersión de vinilo, películas, láminas, recubrimientos de suelos, aislamiento de cables y cubierta de resina sólo cuando se requiere resistencia a la grasa
Trimelitados	Baja volatilidad, buena resistencia al agua, estabilidad a alta temperatura, similares a los ftalatos en compatibilidad y efectividad como plastificantes, menos tendencia a la migración, extracción por hidrocarburos y aceites tan alta como los ftalatos, alto precio.	Trimelitato de trioctilo	Tubos de PVC, bolsas para almacenar sangre, tubos para hemodiálisis, catéteres
Ésteres de ácido sulfónico y sulfamidas	Menos volátiles que los ftalatos, tendencia a decolorar, resistencia al clima, los ésteres de ácido sulfónico presentan capacidad gelificante ligeramente mejor que DEHP, buena resistencia a hidrólisis en disolución alcalina, arilsulfonamidas no compatibles con PVC.	n-Butilbencenosulfonamida, toluenosulfamida	Ésteres de ácido sulfónico usados con PVC, sulfonamidas usadas especialmente con poliamida y celulosa
Ésteres de ácidos monocarboxílicos	Los ésteres con bajo número de alcoholes son bastante volátiles, sensibles al agua, y muestran poca capacidad gelificante, los ésteres de cadena larga de ácidos grasos no son muy compatibles con los polímeros.	Lactato de etilo	Importante como plastificantes secundario a baja temperatura y como lubricantes en tratamiento rígido y plastificado de PVC
Aceites vegetales epoxidados	Estables a la luz y al calor, resistentes a la extracción, el aceite de soja epoxidado presenta alto peso molecular y estructuras voluminosas que resisten la migración.	Aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado	Ante todo como estabilizador de calor

Tabla 2 (continuación). Propiedades y aplicaciones de algunos plastificantes comerciales<sup>5</sup>.

Plastificante	Características Principales	Ejemplos Comunes	Aplicaciones
Hidrocarburos clorados	Compatibilidad limitada, a menudo presentan color, presentan olor. Los aromáticos presentan alta viscosidad, buena compatibilidad, poca estabilidad al calor y la luz; los alifáticos presentan baja viscosidad.	Bifenilos policlorados (PCBs), 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno	Principalmente usado como plastificante secundario, para reducir costes en las mezclas y alcanzar resistencia al fuego
Citratos	Alto rendimiento, no-toxico, citratos sin acetilo son relativamente volátiles y sensibles al agua comparado con DEHP, adecuados para plásticos médicos cuando no es expuesto a un medio lípido.	Citrato de acetil-tri-n-hexilo (Citroflex® A-6) Citrato de n-butiriltri-n-hexilo (Citroflex® B-6)	Con celulosa, PVC, PVAS, y otros polímeros y tubos flexibles usados en plásticos médicos y PL. Aplicaciones en contacto con alimentos.
Oligómeros (polímeros con bajo peso molecular)	A menudo mejor resistencia a la extracción y migración, más baja volatilidad, resistencia al clima y olor reducido, pueden exudar particularmente con temperaturas altas y humedad.	Poli(butadieno-dimetacrilato)	Aplicaciones para industrias de automoción, aeronáutica y marítima.
Plastificantes polimerizables	Polimerizan a elevada temperatura durante la gelificación del PVC	Ftalato de alilo, acrilatos, monocloroestireno	Juguetes, tacón de zapato y artículos industriales que deben tener rigidez
Elastómeros	Usados en lugar de o junto con plastificantes de bajo peso molecular del PVC para mejorar la resistencia a la migración, saponificación, flexibilidad a baja temperatura, estabilidad mecánica y oxidativa a temperaturas altas.	Caucho nitrilo, Copolímero de etileno-acetato de vinilo, Terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno	Recubrimientos de panel de instrumentos, fundas de almohadas, tubos y artículos de interior de aviones

Figura 1. Estructuras de algunos plastificantes tradicionales:<sup>5</sup> (a) ftalato de bis(2-etilhexilo), (b) adipato de dibutilo, (c) trimelitato de trioctilo y (d) ftalato de diisodecilo



La mayoría de los ftalatos tienen excelentes propiedades plastificantes y adhesivas, por lo que son empleados ampliamente en la industria química para la producción de una gran variedad de productos. Los ftalatos son utilizados en la producción de cables eléctricos, láminas, pegamentos, pinturas, tintas, barnices, recubrimientos, adhesivos, cosméticos, pesticidas, repelentes, etc.<sup>8</sup>

Inicialmente, se encontró que los ésteres de ftalato eran benignos para el ser humano,<sup>9</sup> por lo que se emplearon en varios productos tales como: juguetes para niños y plásticos médicos (como tubos de diálisis y bolsas intravenosas), sin embargo, los artículos más recientes han criticado estos productos derivados del petróleo, debido a su posible efecto de trastorno endocrino detectado en ratas de laboratorio.<sup>10</sup>

La agencia de protección medioambiental americana (EPA) ha listado 6 ésteres de ácido ftálico de mayor riesgo contaminante: DMP, DEP, DBP, DEHP, DOP, BBP.<sup>8</sup>

Los ésteres de ftalato, nonilfenol (NP), bisfenol A (BPA) y diglicil éter de bisfenol A (DGEBA), se emplean normalmente en la fabricación de plásticos, resinas epoxi y lacas para

recubrimientos del interior de los envases para alimentos y por lo tanto están en contacto con los alimentos. Por este motivo los alimentos pueden contener algunos de estos productos como resultado de:<sup>11</sup>

- La contaminación ambiental y absorción directa por animales a través de la comida ingerida o aire que respiran y como consecuencia bioacumulación potencial y transferencia a través de la cadena alimenticia
- Preparar alimentos en contenedores elaborados con plásticos, resinas, lacas, surfactantes, y pinturas.
- Una migración desde el material de envasado ó embotellado, a través de los adhesivos de sobres y tintas impresas.

El bisfenol-A se usa igualmente para fabricar adhesivos, resinas fenólicas empleadas como *can liners* y como co-monómeros para resinas de policarbonato de alto impacto (PC), empleadas para fabricar elementos que van a estar en contacto con alimentos repetidas veces, como biberones, procesadores de comida y garrafas de agua. Los derivados del nonilfenol se emplean en adhesivos, papel y resinas y recubrimientos para el embalaje de alimentos.<sup>12</sup>

Los ésteres del ácido ortoftálico se han empleado durante muchos años como plastificantes principales en las láminas de PVC y tuberías empleadas para aplicaciones en contacto con alimentos, también se emplean en adhesivos.<sup>12</sup>

Los ésteres de ácido ftálico (PAEs) son uno de los contaminantes del medio ambiente y la cadena alimenticia y se hallan más frecuentemente en los países industriales desarrollados, siendo las principales fuentes de contaminación el agua, los alimentos y el aire.<sup>8</sup>

### II.3. Ftalatos en el medioambiente y en el cuerpo humano

La exposición humana y del medio ambiente a los plastificantes puede suceder de diferentes formas. Las causas más frecuentes de estas exposiciones incluyen la contaminación de la fuente (*point-source pollution*) a partir de la fabricación de plastificantes o la formulación plástica, migración y evaporación de los plastificantes.<sup>5</sup>

En las últimas dos décadas los ftalatos han sido objeto de escrutinio mundial por parte de los consumidores y grupos ecologistas, por su posible acción (actividad) cancerígena y sus posibles efectos de modulación endocrina.<sup>10</sup> Los plásticos médicos basados en PVC han recibido la mayor atención en este sentido debido a que los usos médicos constituyen el 10% del mercado de los ftalatos.<sup>13</sup> El PVC empleado en bolsas intravenosas y de almacenamiento

de sangre contiene normalmente entre 30-40% en masa de DEHP y los tubos médicos (como los tubos de diálisis) pueden contener hasta un 80% en peso de DEHP. Se ha demostrado que DEHP se filtra desde el PVC dependiendo de la temperatura, la agitación del dispositivo, el tiempo de almacenamiento mientras está en contacto con soluciones médicas y el tipo de medio donde es almacenado o desplazado a través del dispositivo médico.<sup>14</sup>

La exposición humana al DEHP también tiene lugar a través de la ingestión de alimentos que contienen DEHP, el cual se filtra desde el envase. El contacto entre el alimento y el envase plástico puede causar a menudo una transferencia recíproca entre el material y el medio que le rodea. Además de la alteración en las propiedades físicas y químicas del material plástico, este fenómeno provoca una contaminación del alimento envasado, el cuál acabará en el interior del cuerpo humano.<sup>5</sup>

Se ha descrito que algunos contaminantes químicos presentes en los alimentos, tales como el bisfenol A y los ftalatos pueden causar trastornos endocrino.<sup>15</sup> La presencia de estos residuos químicos hormonalmente activos, se ha asociado con los materiales de embalaje de comidas y con el procesamiento de las mismos.<sup>16</sup> También se han encontrado bajos niveles de estos contaminantes en comidas<sup>17</sup> y botes<sup>18</sup> para bebés. El Comité Científico de la UE sobre Toxicidad, Ecotoxicidad y Medio ambiente estimó en 1998 la dosis perjudicial para los humanos en 69 mg/kg por día, donde la media de exposición diaria era 2.3-2.8 µg/kg en Europa y 4 µg/kg en Estados Unidos.<sup>3</sup>

En el año 2001, la legislación europea limitó la concentración de componentes que provocan trastorno endocrino en alimentos que están en contacto con plásticos.<sup>19</sup> En el caso de los ftalatos los límites estaban entre 20-40 mg/kg y el total del nivel filtrado de éster de ftalato desde el material polimérico que podía estar en contacto con alimentos era 60 mg/kg.<sup>11</sup>

La exposición de los humanos a los ftalatos tiene lugar mediante inhalación, vía oral o por absorción de la piel.<sup>20</sup> Las exposiciones dérmicas y por inhalación se consideran la mayor ruta de exposición al DEP, se encuentran en productos higiénicos como jabones, champús y acondicionadores.<sup>8</sup> En contraste con los ftalatos que se emplean principalmente como plastificantes, DEHP, donde predomina la exposición oral.<sup>21</sup>

Los ésteres del ácido ftálico (PAEs) son componentes activos biológicamente que se disuelven en agua en una variedad de grados que dependen de la configuración y longitud de las cadenas de éster.<sup>22</sup> En el cuerpo humano se metabolizan en metabolitos tóxicos que reaccionan con las sustancias activas biológicamente y pueden dañar las funciones vitales del cuerpo. Entre ellos, DEHP y DBP son sustancias de naturaleza lipofílica, por lo que se acumulan en el tejido adiposo.<sup>8</sup>

Debido a la naturaleza lipofílica de los ftalatos se espera encontrarlos en materiales biológicos que contienen grasa, como la grasa subcutánea, la leche materna y los tejidos del hígado.<sup>8</sup>

### III. ALTERNATIVAS AL USO DE FTALATOS

Este capítulo se ha desarrollado analizando la actividad científica e inventiva observada a través de unas 500 publicaciones (artículos, tesis, ponencias, patentes, e-prints) encontradas al respecto. Las bases de datos seleccionadas para la elaboración de este informe son: dentro de la ISI Web of Knowledge sus aplicaciones Web of Science y Derwent Innovation Index, bases de datos del CSIC, INSPECT, TESEO, Digital Dissertation Proquest, SCOPUS y Espacenet.

En este capítulo se tratará de identificar que alternativas existen al uso de plastificantes, en concreto de ftalatos.

#### III.1. Soluciones técnicas actuales en la industria de los plastificantes

Algunos de los problemas técnicos de los plastificantes incluyen la evaporación o degradación de los plastificantes tradicionales debido a su volatilidad o susceptibilidad ultravioleta (UV), el filtrado de los plastificantes a un medio líquido polar y no polar, la migración (cualquier método por el cuál un componente sale de un material a una fase gaseosa, líquida o sólida) de los plastificantes a otras sustancias poliméricas y circundantes, la lubricación insuficiente a temperaturas por debajo de cero y sus sospechosos efectos cancerígenos sobre un número de organismos vivos.<sup>5</sup>

Los avances técnicos enfocados a las diversas aplicaciones de los materiales plásticos se centran en:<sup>5</sup>

- **Reducir la migración de los plastificantes.** Se han desarrollado diferentes estrategias para reducir el filtrado de los plastificantes en fluidos fisiológicos, así como en diferentes disolventes orgánicos e inorgánicos y también para reducir la migración de los plastificantes en medios sólidos y gaseosos. Estas técnicas varían respecto a su nivel de complejidad y coste. Algunos de estos métodos han reducido de manera satisfactoria la migración:
  - Modificación superficial
    - Entrecruzamiento de la superficie
    - Modificación de la superficie hidrofílica/lipofílica

- Recubrimiento superficial
  - Plastificantes poliméricos y oligómeros: los plastificantes poliméricos son productos de poliéster que resultan de la reacción de poliácidos y polioles o alcoholes polihídricos,<sup>23</sup> tienen una gran ventaja debido a su baja volatilidad intrínseca por lo que son estudiados como candidatos para reemplazar a los plastificantes tradicionales. Los plastificantes poliméricos pueden diseñarse para ser altamente compatibles con el polímero huésped, sin embargo, suelen ser caros y tienen una baja eficiencia de plasticidad comparada con los plastificantes tradicionales.
  - Plastificantes alternativos: se han desarrollado plastificantes que ofrecen una mejor compatibilidad con los polímeros, otros muestran una disminución en la migración. Sin embargo, la información toxicológica de muchos de estos plastificantes es todavía desconocida, muchos son caros y las propiedades mecánicas que proporcionan son diferentes a las ofrecidas por los plastificantes tradicionales.
  - Polímeros alternativos: entre ellos las poliolefinas, las cuales necesitan de una pequeña cantidad de aditivos (debido a su flexibilidad) y EVA (etileno-vinilo-acetato) que no necesita de plastificantes. En los plásticos médicos las alternativas son los poliésteres, el poliuretano y la silicona.
- **Curado térmico** (*termal aging*) y **evaporación de los plastificantes**; las investigaciones actuales están focalizadas en el análisis de los mecanismos de evaporación de los plastificantes para encontrar nuevos plastificantes estables a alta temperatura.
- **Mejora en la salud y el medioambiente**
  - Reducción de la exposición: Muchos de los trabajos recientes sobre la reducción del filtrado están focalizados en extractos orgánicos. La modificación superficial de PVC con polietilenglicol (PEG) reduce de manera satisfactoria el filtrado de DEHP en tres disolventes orgánicos diferentes. También se encontró en 1995 que los recubrimientos con parafina y *complexon* podían mejorar la biocompatibilidad del PVC.<sup>24</sup> De la misma forma, los plastificantes poliméricos ofrecen una buena resistencia a la migración en un número de disolventes, por lo que reducen la posibilidad de la exposición ambiental.
  - Toxicidad más baja de los plastificantes: Se ha desarrollado un nuevo plastificante derivado del aceite de soja modificado,<sup>25</sup> consiguiendo que fuera compatible con el PVC, además ofrece más facilidad para estirarse (*stretching*) que sus homólogos

derivados del petróleo. El nuevo plastificante es capaz de proporcionar una elevada estabilidad térmica a diferencia de muchos plastificantes sintéticos (e.g. DEHP). También se ha desarrollado<sup>26</sup> un nuevo plastificante benzoato, Benzoflex<sup>®</sup> 2888, como alternativa a los ftalatos.

- **Reducir la inflamabilidad**
- **Mejorar la estabilidad ultravioleta**
- **Plastificantes para polímeros biodegradables:** citratos, polialcoholes, glicerina, trietilenglicol.

M. Rahman y C.S. Brazel<sup>5</sup> destacan las investigaciones y desarrollos realizados en los últimos 20 años sobre los plastificantes.

En el estudio se concluye que los plastificantes forman la mayor parte de la industria del plástico. La diversidad de aplicaciones de los plásticos en numerosos campos de aplicación depende fundamentalmente de las características de los plastificantes incorporados.

También están bajo investigación los plastificantes estables a alta temperatura para proporcionar materiales que reúnan las condiciones de trabajo demandadas. Se han desarrollado plastificantes nuevos y modificados para proporcionar propiedades no inflamables a los polímeros. Con el gran desarrollo en el mercado de los polímeros biodegradables, la investigación de los plastificantes se ha focalizado en materiales pertenecientes a la lista de materiales considerados generalmente como seguros (Generally Regarded as Safe (GRAS)) por la FDA's americana (Food and Drug Administration) y que sean capaces de proporcionar flexibilidad a los polímeros.

### III.2. Plastificantes biodegradables

El impacto medioambiental negativo de los residuos del embalaje de plástico, ha conducido al uso gradual de materiales biodegradables en el embalaje de alimentos.<sup>27</sup>

El mercado de los plásticos derivados del petróleo estará limitado en sus aplicaciones en el futuro debido al inevitable crecimiento del precio del crudo y a la contaminación provocada por la no degradación.<sup>28,29</sup> Es por esto que las investigaciones se han centrado en plásticos biodegradables a partir de fuentes renovables, como la celulosa,<sup>30,31,32</sup> el almidón<sup>33,34</sup> y proteínas<sup>35</sup> aisladas de la soja (SPI). El SPI termoplástico ha ganado mucha atención debido a que sus técnicas de procesamiento termomecánico son una vía simple y efectiva para preparar materiales biodegradables.<sup>36</sup> Las condiciones de procesamiento del SPI termoplástico incluyen temperatura, presión y tiempo de calentamiento<sup>37,38</sup>. De la misma forma, se han estudiado plastificantes como el agua<sup>37,39</sup> y la glicerina<sup>40,41,30</sup> y mezclas con almidón.<sup>42</sup>



Para mejorar la resistencia al agua de la proteína termoplástica, se ha investigado la mezcla SPI con refuerzos de polifosfato.

En el trabajo realizado por el departamento de química de la Universidad de Wuhan (China)<sup>36</sup> se prepararon una serie de hojas termoplásticas a partir de una proteína aislada de la soja (SPI, *soy protein isolate*) con varios contenidos de etilenglicol (EG). Se estudiaron los efectos del contenido del plastificante EG y el proceso termoplástico sobre la estructura, morfología, propiedades mecánicas y resistencia al agua.

Los autores concluyeron que las hojas de SPI con EG como plastificante se moldearon por compresión de manera satisfactoria, bajo una presión de 15MPa a 150°C durante 1 min. Las hojas transparentes resultantes presentaban una buena resistencia a la tensión, elongación a la rotura, resistencia al agua y termoestabilidad. Por tanto, el SPI en filmes u hojas se puede emplear como material para el embalaje de alimentos y en el campo médico.

Por otra parte, el artículo presentado por la consultora Vinyl Co. Inc.,<sup>23</sup> compara ejemplos de plastificantes sin ftalatos con ftalatos tradicionales. El artículo resume los criterios requeridos para cualquier plastificante que se presente como candidato, para poder emplearse como alternativa a los plastificantes de ftalato generales propuestos. Los autores establecen que ninguno de los plastificantes examinados en este artículo parece cumplir los requisitos.

No obstante, L.G. Krauskopf<sup>23</sup> establece que se ha fomentado el uso de los citratos en PVC para aplicaciones médicas y alimenticias, puesto que el ácido cítrico es un producto natural. El grupo hidroxilo sencillo sobre el ácido cítrico está esterificado (*esterified*) con un ácido orgánico y los tres grupos ácido están esterificados con alcoholes de alta masa molecular, empleados comúnmente en plastificantes.

Entre los plastificantes estudiados para polímeros biodegradables se encuentran:<sup>5</sup>

- Citratos (son ésteres biodegradables): han ganado mucho la atención como plastificantes de biopolímeros, entre ellos se encuentran; trietil, tributil, acetiltriethyl, acetiltributil citrato.
- Polioles
- Glicerina o trietilenglicol (TEG): son apropiados para la industria alimenticia, aunque presentan una elevada permeabilidad al vapor de agua.
- Plastificante de base amina: empleado para el embalaje de comida.
- Anhídrido 2-octenil succínico: se emplea en las industrias químicas y papeleras como inhibidor de la corrosión de la fase oleosa.

Por último, en el trabajo desarrollado por J. Core<sup>43</sup> se detalla un nuevo proceso para fabricar de manera continua películas a partir de una proteína de la leche, que podría

emplearse en recubrimientos comestibles, resistentes al agua sobre varios productos. Esta proteína también se emplea como componente funcional en productos no alimenticios, que incluyen adhesivos, materiales de acabado para papel y textiles y pinturas.

Se han detectado algunas patentes de invención que describen y reivindican composiciones biodegradables. Una de ellas es la patente de invención de la empresa japonesa AICA KOGYO Co Ltd.:JP2005103783-A,<sup>44</sup> publicada el 21 de abril de 2005. La novedad de esta invención es que los componentes (*paper coated components*) contienen una capa adhesiva formada por una composición de resina biodegradable, cuyo uso potencial es la utilización en empaquetado de alimentos, contenedores y etiquetas de bebidas y alimentos.

La ventaja que presenta la invención es que los componentes que recubren el papel son **biodegradables** y ecológicos, sin la presencia de plastificantes como el ftalato de dibutilo.

Otra patente interesante en lo que respecta a composiciones biodegradables, es JP2002155264-A,<sup>45</sup> publicada por la empresa japonesa DAINIPPON INK & CHEM INC el 28 de mayo de 2002, donde se reivindica una dispersión acuosa tipo sellante que carece de ftalatos..

La composición adhesiva sensible a la presión usada en etiquetas comprende: una resina termoplástica, una resina sellante, un plastificante sólido y un agente dispersante.

La novedad que presenta la invención es que la dispersión acuosa es sensible al calor de efecto retardado tipo sellante. Contiene una composición adhesiva P1 sensible a la presión que a su vez contiene: una resina termoplástica, una resina sellante, un sólido plastificante y cierto ácido carboxílico. Este último a su vez contiene un co-polímero como dispersante para volver al sólido plastificante hidrofílico y de fácil dispersión.

La ventaja de esta invención es que la composición adhesiva no contiene ftalato de dicitlohexilo, substancia con posibles efectos adversos para el medio ambiente, y presenta buenas propiedades como recubrimiento aunque en detrimento de sus propiedades espumantes.

Tanto la composición adhesiva como la etiqueta sellante presentan excelentes propiedades antibloqueo durante su almacenamiento a temperaturas ordinarias y pueden mantener su adherencia sensible a la presión durante largos periodos de tiempo, tras haber desarrollado una adherencia sensible a la presión por calentamiento. Adicionalmente, la cinta adhesiva puede ser producida por secado de una capa adhesiva (*delayed tack*), recubriendo el material base a más alta temperatura y mediante un proceso medioambientalmente limpio.

Otra patente interesante es WO2005063585-A1,<sup>46</sup> de la empresa ARBE SRL, publicada el 14 de julio de 2005. En ella se describe una caja contenedora y dosificadora de alimentos, como especias.

La caja consta de una lámina de cartón recubierta con una película protectora de material vegetal apropiado para el contacto con alimentos, con orificios para la dosificación de los mismos. Dicha caja es completamente biodegradable ya que está elaborada a base de material tipo celulosa y además no contiene ningún componente polimérico.

La caja permite preservar la fragancia original de los productos empaquetados durante largo tiempo, su concepción es sencilla de uso fiable y versátil y relativamente barata, no expone sus productos a la luz, por lo que no se altera la calidad del alimento. La caja es impermeable al escape de los constituyentes aromáticos y de las especies contenidas en ella.

Otras patentes que cabe destacar son las que utilizan polioles como alternativa al uso de ftalatos. Una de ellas es: EP1226934-A<sup>47</sup> publicada el 31 de julio de 2002 por la empresa MITSUI TAKEDA CHEM INC, que reivindica una lámina adhesiva de material de empaquetado, contiene un componente poli(isocianato) y polioliol con polioliol poliéster. El polioliol poliéster contiene ácido naftaleno dicarboxílico y su éster alquílico como componente ácido.

El adhesivo se utiliza para la manufactura de material empaquetado útil para aplicaciones industriales, como empaquetado de alimentos y bebidas, productos medicinales y componentes electrónicos como discos duros.

La ventaja del adhesivo es que contiene una elución de compuestos de bajo peso molecular de una película de material compuesto, utilizada para prevenir que las propiedades inherentes del contenido se vean afectadas por los compuestos de bajo peso molecular.

El adhesivo laminar presenta un componente poli(isocianato) y un componente polioliol que contiene a su vez ácido naftaleno dicarboxílico y/o su éster alquílico como componente del ácido.

La invención EP1253134-A<sup>48</sup> de MITSUBISHI GAS CHEM CO INC, publicada el 30 de octubre de 2002, reivindica un nuevo monómero usado en la producción de polímeros, utilizado en aplicaciones de materiales médicos y recubrimientos. Presenta grupos funcionales vinil-polimerizables y grupos hidroxilos terciarios.

El polímero se utiliza como componente polioliol para pinturas, películas, fibras, laminas, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos, mármoles artificiales, fibras ópticas, guías de onda, artículos de espuma y bandejas para comida, materiales médicos incluidos lentes de contacto, vasos sanguíneos artificiales, catéteres, membranas para materiales dentales y agentes para tratamiento de papel, entre otros.

La ventaja es que al contener un grupo hidroxilo terciario, el polímero funcional presenta simultáneamente una reactividad moderada y carácter hidrófilo. Además, el contenido en agua del hidrogel puede ser regulado como se desee mediante control del contenido del grupo terciario hidroxilo. El polímero es útil para aplicaciones en materiales médicos gracias a la hidrofiliidad de su superficie y útil como componente poliol en pinturas, ya que el tiempo de vida útil de las pinturas puede ser regulado como se desee.

#### IV. ASPECTOS DE MERCADO

La producción global de ésteres de ftalato ha aumentado desde la Segunda Guerra Mundial, donde los niveles eran muy bajos, hasta las aproximadamente 3.5 millones métricos de toneladas/año.<sup>49</sup>

En Europa Occidental se producen alrededor de 1 Mton de ftalatos, de ellos aproximadamente 900.000 toneladas se utilizan como plastificantes de PVC. Los más utilizados son: DINP (ftalato de diisononilo), DEHP (ftalato de bis(2-etilhexilo)), DOP (ftalato de dioctilo), DIDP (ftalato de diisodecilo).<sup>50</sup>

Los cuatro principales productores Europeos son: BASF AG (Alemania), ExxonMobil Chemical (Bélgica), Lonza Spa (Italia) y Oxeno Olefinchemie GMBH (Alemania).<sup>50</sup>

La empresa británica BP AMoco fue un gran productor hasta el año 2000 que cerró su factoría en Hull (RU), por problemas financieros.<sup>51</sup>

En 1998 el volumen de producción de DBP (ftalato de dibutilo) en la Unión Europea fue estimado en 26.000 toneladas de las cuales 8.000 ton. fueron exportadas fuera de la Unión. Este dato supone un volumen de alrededor de 18.000 t/a. no existiendo importaciones de DBP procedentes de otros países no pertenecientes a la Unión Europea y apreciándose una clara tendencia decreciente en la producción de DBP, desde 49.000 t/a en 1994 hasta 37.000 t/a en 1997 y 26.000 t/a en 1998.<sup>52</sup>







A continuación se representa una tabla resumen del volumen de producción de ftalatos importados y exportados en la UE.<sup>53</sup>

TIPO	Producción	Importación	Exportación	Consumo	Año
DBP	26000	0	8000	18000	1998
DEHP	595000	67000	186000	476000	1997
DINP	185200	5400	83400	107200	1994
DIDP	279000	0	38000	200000	1994

## V. CRITERIOS DE BÚSQUEDA

Uno de los objetivos del CIMTAN es promover y difundir las prácticas de la Vigilancia Tecnológica. En la tabla 3 se presentan las bases de datos empleadas en la búsqueda de información, así como el número de artículos, patentes y resto de documentos pertinentes para el estudio bibliográfico.

Tabla 3. Bases de datos empleadas en las diferentes búsquedas

Bases de Datos	Documento	Nº
Aplicación Web of Science 	Artículos Científicos	279
CSIC	Artículos Científicos	8
INSPECT	Artículos Científicos	6
TESEO 	Tesis Doctorales	4
Digital Dissertations ProQuest 		14
 	Patentes	144
		

## VI. ANÁLISIS

En el siguiente capítulo se realiza un análisis de la actividad científica e inventiva por año de publicación en función de las sentencias de búsqueda consideradas más relevantes. También se realiza el análisis de artículos por países en función de las mismas sentencias de búsqueda. Finalmente se realiza un estudio de la evolución en el tiempo de dichas sentencias en función del año.

Las búsquedas se realizaron a través de la Base de Datos ISI Web of Knowledge de Thomson. En concreto, se recurrió a la aplicación Web of Science, para la Bibliografía Científica y a la aplicación Derwent Innovation Index, para las patentes de Invención. Las búsquedas se efectuaron para el periodo de tiempo entre 2001-2007.

A pesar de que el periodo de búsqueda empleado es 2001-2007, las gráficas presentadas sólo se muestran hasta el año 2006. En el caso particular de la gráfica 2, los datos de las publicaciones para el año 2007 son muy clarificantes y por este motivo ha sido introducido.

### VI.1 Análisis de publicaciones por año

En las Figuras 2-6 se presenta el análisis realizado del número de publicaciones, obtenidas en cada criterio de búsqueda, por año de publicación. Se observa una progresión en el estudio de materiales empleados en el embalaje de alimentos que no contengan ftalatos o disminuya la cantidad de los mismos en los alimentos. De la misma forma, se observa una tendencia al alza, aunque no tan acusada como en el caso anterior, en el desarrollo de tecnologías o plastificantes alternativos.

Para el caso particular de la alternativa del uso de plastificantes para polímeros biodegradables (Figura 5), también se observa un nuevo repunte en el año 2006. Sin embargo, parece que las investigaciones centradas en el desarrollo de tintas o adhesivos que no contengan ftalatos han dejado de tener interés en los últimos años.

La Figura 6 presenta una comparativa de todos los análisis de publicaciones anteriores, por año y criterio de búsqueda empleado.

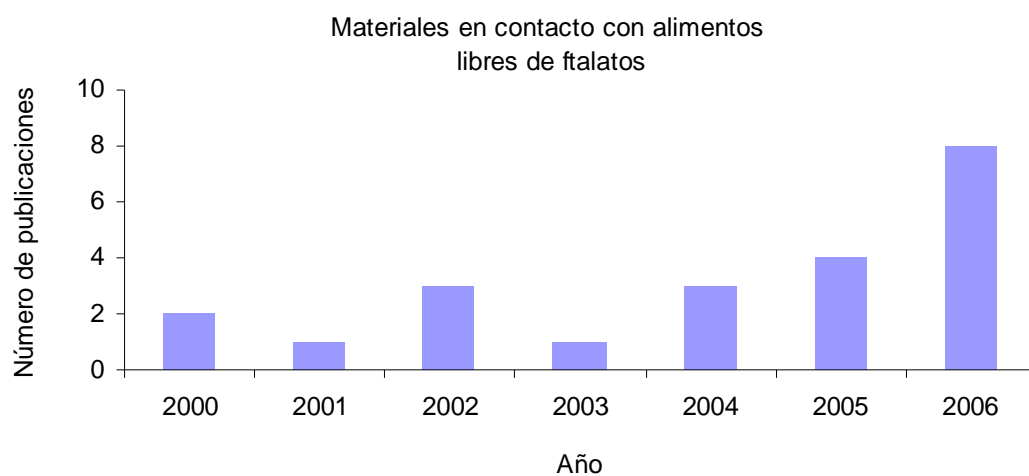


Figura 2. Evolución del número de publicaciones por año para materiales en contacto con alimentos libres de ftalatos

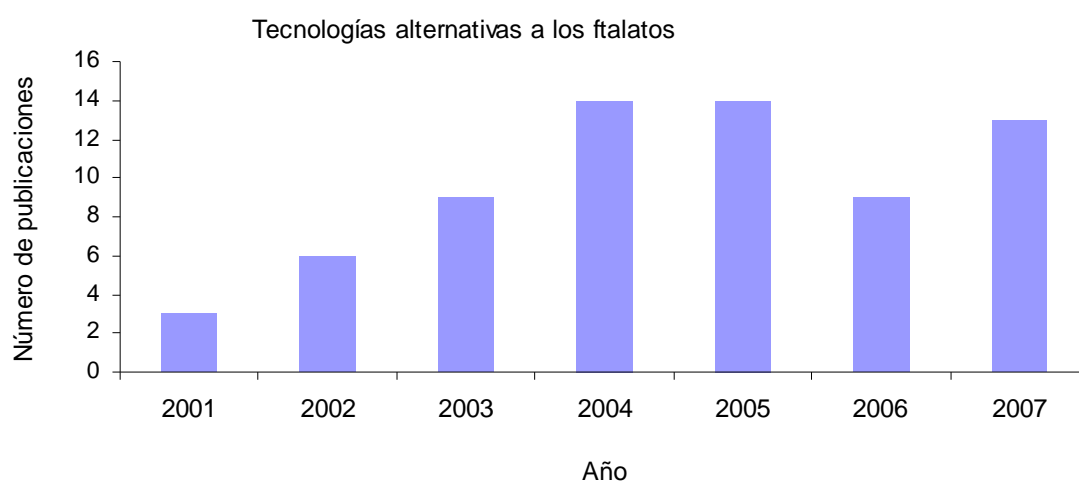


Figura 3. Evolución del número de publicaciones por año para las tecnologías alternativas a los ftalatos





Figura 4. Evolución del número de publicaciones por año para adhesivos o tintas libres de ftalatos

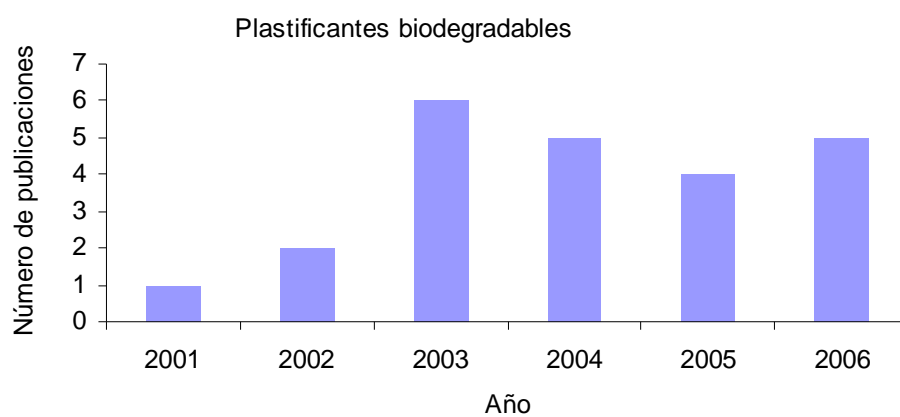


Figura 5. Evolución del número de publicaciones por año en plastificantes para polímeros biodegradables

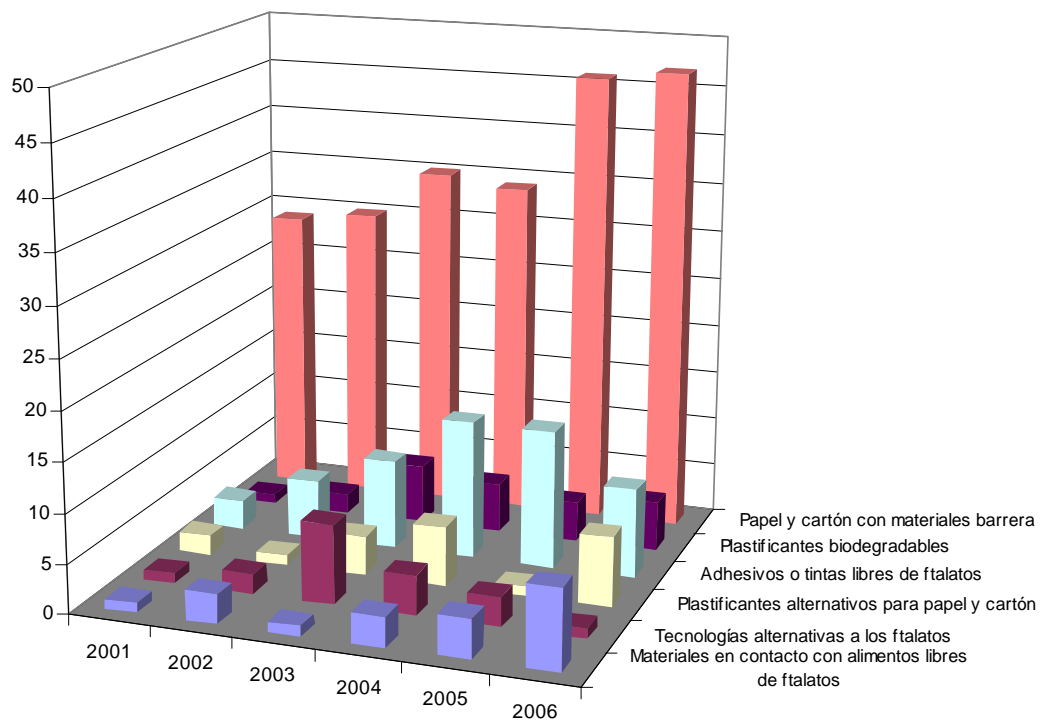


Figura 6. Análisis comparativo por año y criterio de búsqueda.

## VI.2 Análisis de publicaciones por países

En las Figuras 7-10 se muestran los países con mayor actividad científica en el campo de estudio, bajo los mismos criterios que en el apartado anterior. Donde cabe destacar el papel de España.

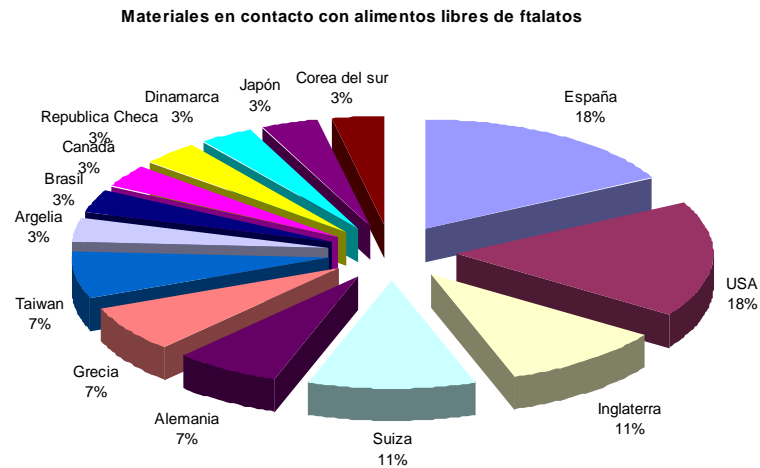


Figura 7. Análisis de artículos publicados por países para materiales en contacto con alimentos libres de ftalatos

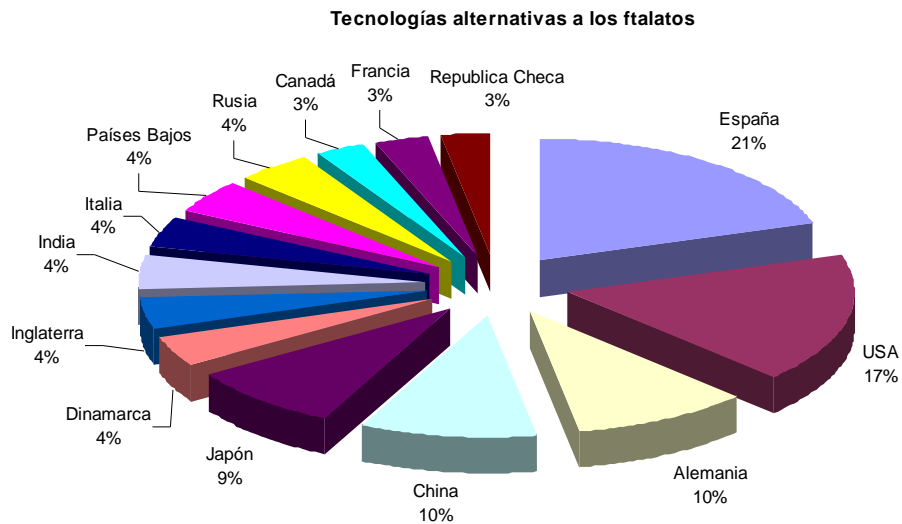


Figura 8. Análisis de artículos publicados por países para las tecnologías alternativas al empleo de ftalatos

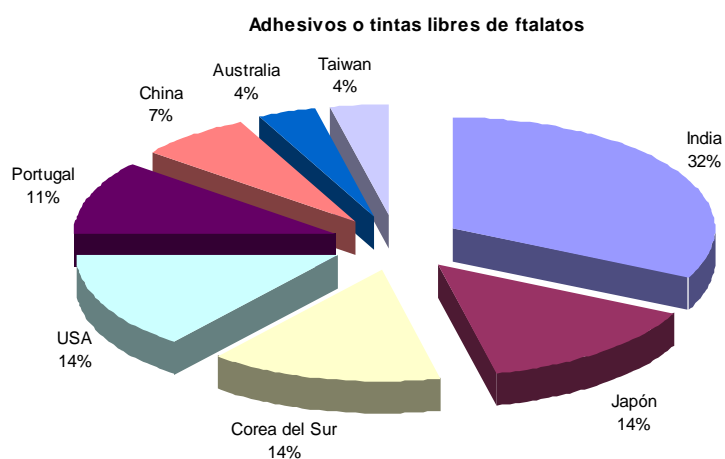


Figura 9. Análisis de artículos publicados por países para adhesivos o tintas que no presenten ftalatos.

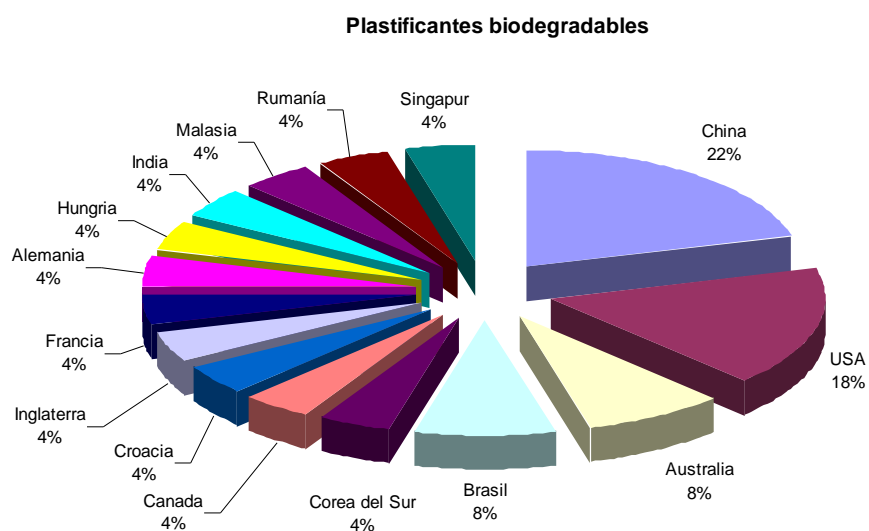


Figura 10. Análisis de artículos publicados por países en el caso de plastificantes para polímeros biodegradables.

### VI.3 Análisis de patentes por año

En la Figura 11 se muestra el análisis realizado de las patentes obtenidas por año de publicación para tintas y adhesivos libres de ftalatos.

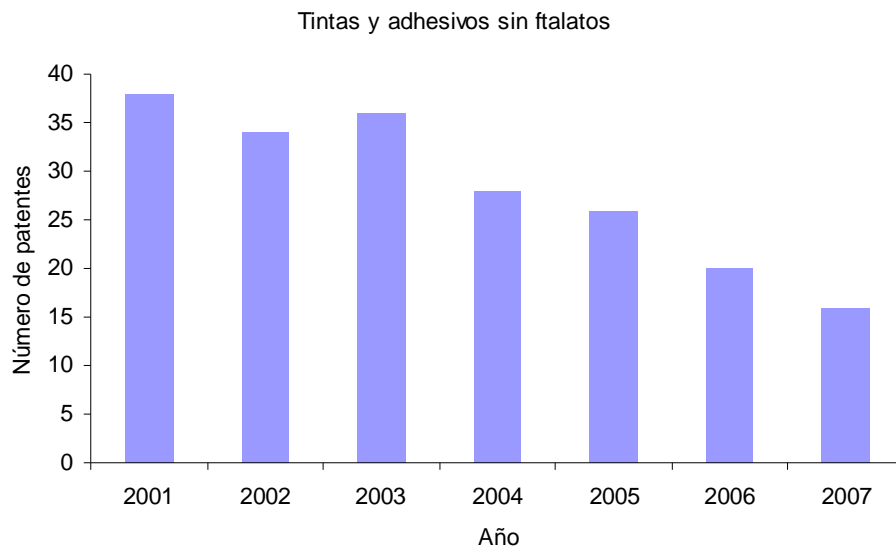


Figura 11. Análisis de patentes por año de publicación para el caso de tintas y adhesivos libres de ftalatos.

#### VI.4 Análisis de patentes por países

En la Figura 12 se muestra el peso de cada país en la publicación de patentes para el caso de adhesivos y tintas libres de ftalatos. Se observa como Japón y China son los países donde más se publican las patentes.

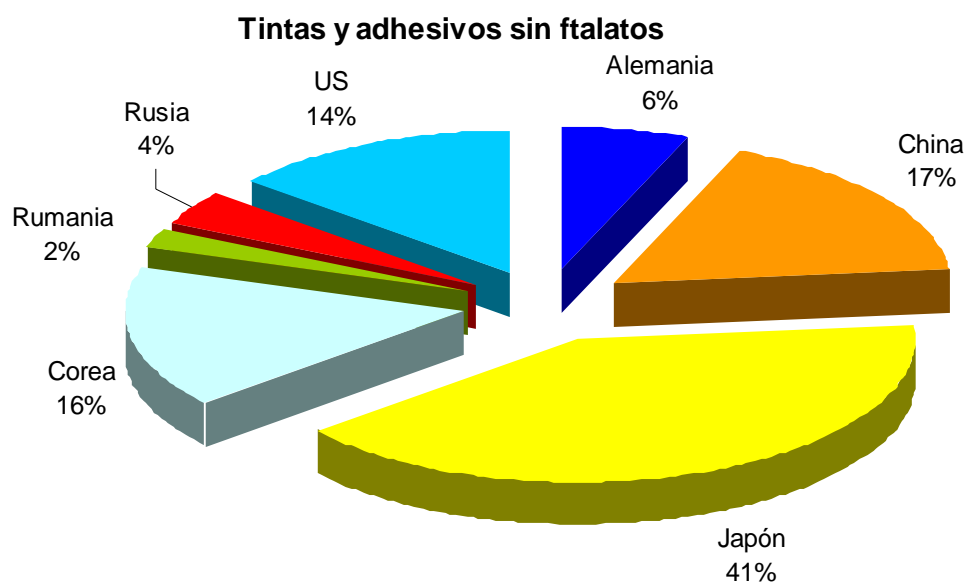



Figura 12 Análisis de patentes por país de aplicación prioritaria de la patente sobre tintas y adhesivos libres de ftalatos.

## VII. PROYECTOS I+D

El portal CORDIS (<http://cordis.europa.eu/es/home.html>) ofrece un servicio de información de la Comisión Europea sobre las actividades europeas de investigación e innovación. Se han realizado distintos tipos de búsqueda con diferentes sentencias. Los resultados más relevantes han sido aquellos en los cuales las sentencias de búsqueda fueron *phthalate* y *packaging food*. El intervalo de tiempo empleado para la búsqueda es 2001-2007.

Se han obtenido 2 proyectos con la sentencia *phthalate* y 46 con *packaging food*. A continuación se muestran los proyectos seleccionados.

La mayor parte de los proyectos basan sus estudios en métodos de detección de la migración de los posibles contaminantes presentes en los embalajes de alimentos, todo ello para evitar peligros para la salud humana.

Base de Datos	
Título	<b>Research programme on migration from adhesives in food packaging materials in support of European legislation and standardisation (MIGRESIVES)</b>
Referencia	30309
Duración	01/02/2007 hasta 31/01/2010
Coste del Proyecto	3086848 EURO
Descripción	<p>Most food packages and food contact materials (FCMs) are manufactured using adhesives. The EU regulates FCMs as their constituents may contaminate food and endanger consumer's health. In contrary to plastics which are regulated by positive lists of authorised ingredients, adhesives have not yet a specific regulation. When using this approach also for adhesives, hundreds of raw materials would be out of scope as they lack the standard information required by the risk assessment agencies. This would pose high cost burdens for toxicity tests to adhesives industry which is dominated by SMEs and to all SMEs from the added value chain.</p> <p>The project wants to elaborate a scientific global risk assessment approach to meet current general EU regulatory requirements and as a basis for future specific EU legislation and to provide SME industry a tool to ensure that adhesives do not endanger consumer health.</p> <p>The idea is to demonstrate that consumer's exposure to chemicals released by adhesives is in many cases below levels of concern. Technical/scientific knowledge from industry and RTDs will be merged into a collective research endeavour gathering all stakeholders. Major milestones are</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(i) classification of adhesives according to chemistry and uses,</li> <li>(ii) test strategies based on physico-chemical behaviour of adhesives,</li> <li>(iii) modelling migration/exposure from adhesives,</li> <li>(iv) providing guidelines to integrate the risk assessment approach into the daily life of companies,</li> <li>(v) application of toxicological approach from EU BIOSAFEPAPER programme (ending 2006) and</li> <li>(vi) extensive training/education to SMEs and large dissemination for general adoption of the concept in Europe.</li> </ul> <p>The project involves experts contributing to the EU regulation for FCMs, which favours a dialog with authorities. Overall, competitiveness of adhesive SMEs will be strengthened and confidence in food packaging safety and thus in food (packaging) industry will be increased and consumer health better protected.</p>
Contacto	Roland FRANZ (Dr)
Organización	FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. FRAUNHOFER INSTITUT VERFAHRENSTECHNIK UND VERPACKUNG Hansastrasse 27 c MÜNCHEN DEUTSCHLAND

**Otros Participantes**

IK INDUSTRIEVEREINIGUNG KUNSTSTOFFVERPACKUNGEN E.V.  
 BUNDESVERBAND FUER KUNSTSTOFFVERPACKUNGEN UND FOLIEN  
 FEDERATION EUROPEENNE DES INDUSTRIES DES COLLES, ADHESIFS ET  
 MASTICS AISBL  
 INDUSTRIEVERBAND KLEBSTOFFE E.V.  
 ASOCIACION ESPANOLA DE FABRICANTES DE COLAS Y ADHESIVOS  
 ASSOCIATION CLUB MATERIAUX POUR CONTACT ALIMENTAIRE ET SANTE-  
 FILIERE PAPIER/CARTON  
 UNION NATIONALE DES INDUSTRIES D'EMBALLAGES SOUPLE  
 GROUPEMENT POUR LA CONDIFICATION DES MESURES DES BOUCHONS DE  
 LIEGE  
 INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE  
 FABES INNOVATIONS-GMBH  
 UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
 CENTRE TECHNIQUE DE LA CONSERVATION DES PRODUITS AGRICOLES  
 INSTITUT TEXTILE ET CHIMIQUE DE LYON  
 UNIVERSITE DE BOURGOGNE – DIJON  
 EUKALIN SPEZIAL KLEBSTOFF-FABRIK GMBH  
 GLUDAN A/S  
 TURMERLEIM GMBH  
 SAMTACK S.L.  
 MITOL, TOVARNA LEPIL, D.D., SEZANA  
 BELBO SUGHERI  
 PIETEC CORTICAS SA  
 ASSOCIACION FRANÇAISE DES INDUSTRIES DE COLLES, ADHESIFS ET MASTICS

**Base de Datos****Título**

**Modelling migration from plastics into foodstuffs as a novel and cost efficient tool for estimation of consumer exposure from food contact materials**

**Referencia**

QLK1-CT-2002-02390

**Duración**

01/03/2003 hasta 30/09/2006

**Coste del Proyecto**

2351712 EURO

**Descripción**


One important aspect within the European Union's public health care is the exposure of the European consumer from undesirable chemicals in the diet. Food contact materials (FCM) are one potential contamination source and therefore of particular interest for food exposure assessments. On the other hand scientific investigations concerning the migration potential and migration behaviour of food packaging materials have demonstrated that diffusion in and migration from FCM are foreseeable physical and, in principle, mathematically-describable processes. The project aim therefore is to provide novel and economic tool for estimation of consumer exposure to chemicals migrating from food contact plastic materials by establishing a physico-chemical migration model that can mathematically describe the migration processes from plastics into actual foodstuffs under any actual contact conditions.

**Contacto****Organización**

Rüdiger DORNER (Mr)  
 FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN  
 FORSCHUNG E.V.  
 INSTITUT FUER VERFAHRENTSchnik UND VERPACKUNG  
 35,Giggenhauser Strasse 35  
 85354  
 FREISING  
 DEUTSCHLAND

**Otros Participantes**

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA  
 PIRA INTERNATIONAL LTD  
 FABES FORSCHUNGS-GMBH FUER ANALYTIK UND BEWERTUNG VON  
 STOFFUEBERGAENGEN  
 COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES  
 VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY  
 EUROPEAN CHEMICAL INDUSTRY COUNCIL  
 NESTEC S.A  
 DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS

Base de Datos	
<b>Título</b> <b>Referencia</b> <b>Duración</b> <b>Coste del Proyecto</b> <b>Descripción</b>	<b>Bioprocessed wood fibres for composites and food packaging materials</b> G5RD-CT-2002-00751 01/05/2002 hasta 30/04/2006 2323704 EURO <p>The project develops novel technologies for production of value-added food packages and composites based on renewable materials by enzymatic and chemo-enzymatic methods. The generic goal of the project is to develop widely applicable novel technologies. Enzymes needed in the fiber modification will be selected, characterized and produced in pilot scale with an optimized strain. The adhesion of fibers with biopolymers will be improved by direct radical binding, hydrophobisation or bridging by using enzymatic and chemo-enzymatic methods. The effects will be analyzed. The most promising fibers will be converted in laboratory scale with biopolymers for load bearing composite materials and food packaging materials. Case studies with prototypes will be used to demonstrate the potential of the materials in composite and food packaging materials and to evaluate their economical and environmental competitiveness.</p>
<b>Contacto</b>	Juha AHVENAINEN (Professor)
<b>Organización</b>	TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND BIOTECHNOLOGY P.O. Box 1606 Tietotie 2 02044 ESPOO SUOMI/FINLAND
<b>Otros Participantes</b>	GENENCOR INTERNATIONAL BV DR URS J HAENGGI (TRADING AS BIOMER) SICOMP AB UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY AHLSTROM RESEARCH AND COMPETENCE CENTRE S.A. STORA ENSO OYJ TETRA PAK RESEARCH & DEVELOPMENT AB J. RETTENMAIER & SOEHNE GMBH + CO KG



Base de Datos	
<b>Título</b>	<b>Development of methodologies in order to measure the migration of non-phthalate compounds from pvc plasticised articles</b>
<b>Referencia</b> <b>Duración</b> <b>Coste del Proyecto</b> <b>Descripción</b>	G6RD-CT-2002-00852 01/01/2003 hasta 28/02/2005 737994 EURO Plasticiser are substances mainly used in softening PVC. The use of such substances, specially, phthalates, in PVC toys intended to be put into the mouth for children under three has produced a great controversy and confronted opinions. Phthalates have been banned in toys for children under three intended to be put into the mouth (Decision of the Commission of 7 December 1999) and one of the reasons for that was the lack of a method for measuring the amount of phthalate migrated. Most of manufacturers have changed the plasticisers in their products so methods in order to determine the amount of plasticiser migrated from a soft PVC article are necessary, specially when the article is a toy product. A lot of factors must be considered when developing a method for migration. Sample preparation is one of the most important and careful optimization must be done with these factors. This is the aim of this proposal, also including a validation.
<b>Contacto</b>	Santiago GISBERT (Dr.)
<b>Organización</b>	AIJU - ASOCIACION DE INVESTIGACION DE LA INDUSTRIA DEL JUGUETE, CONEXAS Y AFINES P.O. Box 99 15,Avenida de la Industria 23 03440 IBI-ALICANTE ESPAÑA
<b>Otros Participantes</b>	FOUNDATION FOR TECHNICAL AND INDUSTRIAL RESEARCH AT THE NORWEGIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY NATIONAL ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE - MINISTRY OF ENVIRONMENT AND ENERGY ISTITUTO ITALIANO SICUREZZA DEI GIOCATTOILI SRL ISTITUT PRO TESTOVANI A CERTIFIKACI AS FAMOSA S.A.

Base de Datos	
<b>Título</b> <b>Referencia</b> <b>Duración</b> <b>Coste del Proyecto</b> <b>Descripción</b>	<b>Application of bioassays for safety assessment of paper and board for food contact</b> QLK1-CT-2001-00930 01/12/2001 hasta 30/11/2005 2025069 EURO
	The work aims at the development, validation and intercalibration of a short-term biological test battery for safety assessment of food contact paper. The project represents a pre-normative research effort which will be used to launch regulatory harmonisation at EU level on the safety of food contact paper & board. The emphasis will be on cost-effective tests with toxicologically relevant end-points and sample preparation reflecting actual end uses. The tests involved have already been validated in other areas of safety evaluation. Thus the innovative aspect is to optimise them for paper & board and to develop a test battery applicable to actual food packaging. The results will be disseminated to industry, legislators and consumers and will form a common standard for safety evaluation. This will improve the competitiveness of a European industry which, using renewable raw materials, is at the forefront of sustainable development
<b>Contacto</b>	Matti UUSITUPA (Dr)
<b>Organización</b>	UNIVERSITY OF KUOPIO INSTITUTE OF APPLIED BIOTECHNOLOGY P.O.Box 1627 Neulamaentie 2 70211 KUOPIO SUOMI/FINLAND
<b>Otros Participantes</b>	NATIONAL PUBLIC HEALTH INSTITUTE STFI-PACKFORSK AB UNIVERSITY OF HELSINKI CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES PAPIERS, CARTONS ET CELLULOSES ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA OY KESKUSLABORATORIO - CENTRALLABORATORIUM AB THE MINISTER OF AGRICULTURE, FISHERIES AND FOOD ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE BIOLOGIE APPLIQUEE A LA NUTRITION ET A L'ALIMENTATION - UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Base de Datos	
<b>Título</b> <b>Referencia</b> <b>Duración</b> <b>Coste del Proyecto</b> <b>Descripción</b>	<b>100% biodegradable thermo insulating foam packaging for fastfood, ice and drinks</b> QLK5-CT-2002-70847 01/05/2002 hasta 30/04/2004 1125000 EURO
<b>Contacto</b> <b>Organización</b>	Yoram INBAR (Mr.) POLYBID EXPANDED POLYSTYRENE PRODUCTS RESEARCH AND DEVELOPMENT DEPARTMENT Kibbutz Mishmar Hanegev 85315 KIBBUTZ MISHMAR HANEDEV ISRAEL
<b>Otros Participantes</b>	THE ROYAL VETERINARY AND AGRICULTURAL UNIVERSITY NOVAMONT SPA THERMOWARE EPS MACHINERY B.V. VERHAGE FASTFOOD BEHEER B.V. NETHERLANDS ORGANISATION FOR APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH – TNO AGROTECHNOLOGY AND FOOD INNOVATIONS BV
<b>Título</b> <b>Referencia</b> <b>Duración</b> <b>Coste del Proyecto</b> <b>Descripción</b>	<b>Certified reference materials for specific migration testing of plastics for food packaging needed by industry and enforcement laboratories (support to the development of)</b> G6RD-CT-2000-00411 01/01/2001 hasta 31/12/2003 1249575 EURO
<b>Contacto</b> <b>Organización</b>	To assure consumer protection, food contact plastic materials have to be tested for specific migration of certain monomers and additives. CRMs are needed to check the performance of the migration contact and to validate substitute fat tests, rapid alternative test methods and mathematical modeling methods as additional tools for cost effective compliance testing. In this project the know how and the ability to produce CRMs for specific migration will be developed with the certification parameters: migrant concentration in the material, diffusion coefficients and specific migration. From 16 polymer/migrant combinations developed as possible future CRMs, the 6 best suitable materials are selected and the feasibility for future CRM production will be demonstrated. Materials and results will be exploited for specific migration method validation and proficiency tests.  Rüdiger DORNER (Mr) FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. INSTITUT FUER VERFAHRENSTECHNIK UND VERPACKUNG 35,Giggenhauser Strasse 35 85354 FREISING DEUTSCHLAND
<b>Otros Participantes</b>	FABES FORSCHUNGS-GMBH FUER ANALYTIK UND BEWERTUNG VON STOFFUEBERGAENGEN PIRA INTERNATIONAL LTD EUROPEAN CHEMICAL INDUSTRY COUNCIL

Base de Datos	
<b>Título</b> <b>Referencia</b> <b>Duración</b> <b>Coste del Proyecto</b> <b>Descripción</b>	<p><b>Programme on the recyclability of food packaging materials with respect to food safety considerations-polyethylene terephthalate and cellulosic fibres</b></p> <p>FAIR984318</p> <p>01/01/1999 hasta 31/12/2001</p> <p>2328600 EURO</p> <p>The objectives of the project are</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(i) to facilitate industrial innovation and to harmonise legislative enforcement of new environmental packaging requirements stemming from the Directive 94/62/EEC on packaging and packaging waste, by</li> <li>(ii): Drawing up a statistical overview of the nature and extent of contaminants in PET recovered from the food packaging market, in order to establish an evaluation platform for the quality and safety-in-use of recycled PET plastics for food packaging and</li> <li>(ii) Generating a scientific understanding of the physico-chemical behaviour of chemical contaminants on paper and board fibres as a basis for safety evaluation and definition of criteria for the appropriate reuse of recycled fibres for food packaging.</li> </ul> <p>The aim of the project is to overcome the current hesitation and inhibitions to innovation felt by many SME companies who want to produce new and environmentally-friendly food packaging but who cannot operate in an uncertain legislative framework. Simultaneously practical recommendations and guidance to the Commission for appropriate legislation on recycled materials will be offered.</p> <p><b>Contacto</b>  <b>Organización</b></p> <p>ROLAND FRANZ (Dr)  Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.  Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung  Giggenhauser Strasse 35  85354  Freising  DEUTSCHLAND</p> <p><b>Otros Participantes</b></p> <p>MAFF Food Science Laboratory  European Communities - Commission of the European Communities</p>

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Askeland DR. Ciencia e ingeniería de los materiales. México: International Thomson Editores, S.A., 1998.
2. Smith WF. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. McGraw-Hill, 1992.
3. Murphy J. Additives for Plastics Handbook. Elsevier, 2001.
4. Rosen SL. Fundamental Principles of Polymeric Materials. 2nd ed. New York: Wiley, 1993.
5. Rahman M, Brazel CS. The Plasticizer Market: An Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges. *Progress in Polymer Science*. 2004; 29:1223.
6. Boussoum MO, Atek D, Belhaneche-Bensemra N. Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants. *Polymer Degradation and Stability*. 2006; 91:579.
7. Gachter R, Muller H. *Plastics Additives Handbook*. 3rd ed. New York: Carl Hanser, 1990.
8. Jarosova A. Phthalic acid esters (PAEs) in the food chain. *Czech Journal of Food Science*. 2006; 24:223.
9. American Chemistry Council, Inc. Phthalate Information Center <[www.phthalates.org/whatare/index.asp](http://www.phthalates.org/whatare/index.asp)>. Accessed 2003.
10. Tickner JA, Schettler T, Guidotti T, McCally M, Rossi M. Health risks posed by use of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: A critical review. *American Journal of Industrial Medicine*. 2001; 39(1):100.
11. Casajuana N, Lacorte S. New Methodology for the Determination of Phthalate Esters, Bisphenol A, Bisphenol A Diglycidyl Ether, and Nonylphenol in Commercial Whole Milk Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004; 52:3702.

12. McNeal TP, Biles JE, Begley TH, Craun JC, Hopper ML, Sack CA. Determination of suspected endocrine disruptors in foods and food packaging. ACS Symposium Series. 2000; 747:33.
13. Tullo AH. Plastics additives' steady evolution. Chemical & Engineering News. 2000; 78(49):21.
14. Tickner JA, Rossi M, Haiama N, Lappe M, Hunt P. The use of di(2-ethylhexyl) phthalate in PVC medical devices: exposure, toxicity and alternatives. Accessed 1999. <[www.sustainableproduction.org/downloads/DEHP%20Full%20Text.pdf](http://www.sustainableproduction.org/downloads/DEHP%20Full%20Text.pdf)>.
15. Aurela B, Kulmala H, Soderhjelm L. Phthalates in paper and board packaging and their migration into tenax and sugar. Food Additives and Contaminants. 1999; 16:571.
16. Summerfield W, Cooper I. Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing. Food Additives and Contaminants. 2001; 18(1):77.
17. Petersen JH, Breindahl T. Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae. Food Additives and Contaminants. 2000; 17:133.
18. Brede C, Fjeldal P, Skjevrak I, Herikstad H. Increased migration levels of bisphenol a from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing. Food Additives and Contaminants. 2003; 20(7):684.
19. Directiva 2001/62/CE de la Comisión, de 9 de agosto de 2001, por la que se modifica la Directiva 90/128/CEE relativa a los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios.
20. Klimisch HJ, Gamer AO, Hellwig J, Kaufmann W, Jackr R. Di-(2-ethylhexyl)phthalate: A short-term repeated inhalation toxicity study including fertility assessment. Food and Chemical Toxicology. 1992; 30:915.
21. Latini G. Monitoring phthalate exposure in humans. Clinica Chimica Acta. 2005; 361:20.

22. Howard PHS, Banerjee KH, Robillard K. Measurement of water solubilities, octanol/water partition coefficients and vapor pressures of commercial phthalate esters. Report to Chemical Manufacturers Association. 1984.
23. Krauskopf LG. How about alternatives to phthalate plasticizers? Journal of Vinyl & Additive Technology. 2003; 9(4):159.
24. Kicheva YI, Chichovska M. In vitro and in vivo studies of the effect of the concentration of plasticizer di(2-ethylhexyl) phthalate on the blood compatibility of plasticized poly(vinylchloride) drain tubes. Biomaterials. 1995; 16(7).
25. Ohio Soybean Council. Soy-Based Plasticizer Makes the R&D 100. 2003.
26. SpecialChem Newsletter. Benzoato plasticizer for flexible pvc injection moulded toy applications. Plastics Additive and Compounding. 2003.
27. Robertson GL. Food Packaging. New York: Marcel Dekker, 1993.
28. Mo X, Sun XS, Wang Y. Effects of molding temperature and pressure on properties of soy protein polymers. Journal of Applied Polymer Science. 1999; 73(13):2595.
29. Huang SJ. Polymer waste management -biodegradation, incineration, and recycling. Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry. 1995; A32(4):593.
30. Zhang J, Mungara P, Jang J. Effects of plasticization and cross-linking on properties of soy protein-based plastics. American Chemical Society. 1998; 39(2):162.
31. Zhang L, Zhou Q. Solubility of cellulose in NaOH/Urea aqueous solution. Polymer Journal. 2000; 32:866.
32. Hosokawa J, Nishiyama M, Yoshihara K, Terabe A. Reaction between chitosan and cellulose on biodegradable composite film formation. Ind Eng Chem Res. 1991; 30:788.

33. VanSoest JJG, Benes K, De Wit D. The influence of maltodextrins on the structure and properties of compression-molded starch plastic sheets. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999; 74(9):22.
34. VanSoest JJG, Benes K, De Wit D. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer*. 1996; 37(16):3543.
35. Sun XS, Kim HR, Mo X. Plastic performance of soybean protein components. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1999; 76(1):117.
36. Wu Q, Zhang L. Properties and structure of soy protein isolate-ethylene glycol sheets obtained by compression molding. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001; 40:1879.
37. Paetau I, Chen CZ, Jane JL. Biodegradable plastic made from soybean products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1994; 33(7):1821.
38. Liang F, Wang Y, Sun XS. Curing process and mechanical properties of protein-based polymers. *Journal of Polymer Engineering*. 1999; 19(6):383.
39. Cuq B, Gontard N, Guilbert S. Thermoplastic properties of fish myofibrillar proteins: Application to biopackaging fabrication. *Polymer*. 1997; 33(7):1821.
40. Wang S, Sue HJ, Jane J. Effects of polyhydric alcohols on the mechanical properties of soy protein plastics. *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*. 1996; A33(5):557.
41. Wang S, Zhang S, Jane J, Sue HJ. Effects of polyols on mechanical properties of soy-protein plastics. *Polymeric Materials Science and Engineering*. 1995; 72(2):88.
42. Otaigbe JU, Goel H, Babcock T, Jane J. Processability and properties of biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. *Journal of Elastomers and Plastics*. 1999; 31(1):56.
43. Core J. Edible. Water-resistant film from milk protein. *Agricultural Research*. 2005; 53(11):21.



44. Aica Kogyo Co LTD. Paper coated components such as packing material, has adhesive layer containing biodegradable resin composition. 2005; (JP2005-103783A).
45. Dainippon Ink & Chem INC. Heat-sensitive delayed tack type aqueous dispersion pressure-sensitive adhesive composition for labels comprises thermoplastic resin, tackifier resin, solid plasticizer, and dispersant for it. 2002; (JP2002-155264).
46. ARBE SRL. Box for containment and dosed distribution of e.g. spices, comprises cardboard sheet coated with protective film of vegetable material on inside turn and hole that is closed in hermetic way to assure integrity of packaged product. 2005; (WO2005063585-A1).
47. Mitsui Takeda Chemicals, INC. Laminate Adhesive. 2002; (EP 1 226 934 A1).
48. MITSUBISHI GAS CHEM CO INC. New monomer used to produce polymers used in e.g. medical materials and coatings, has vinyl-polymerizable functional group and tertiary hydroxyl group. 2002; (EP1253134-A).
49. Bornehag CG, Sundell J, Weschler CJ, et al. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: A nested case-control study. *Environmental Health Perspectives*. 2004; 112(14):1393.
50. Phthalates.com <<http://www.phthalates.com/index.asp?page=54>>.
51. BP amoco to cease phthalates production (brief article). *Chemical Market Reporter*. 2000.
52. Risk assessment report (RAR 003) on dibutyl phthalate (DBP), summary of the report, chapter 2: General information on exposure. 2003.
53. Human Exposure to Selected Phthalates in Denmark FødevareRapport 2003. 1st ed. 2003.